

遷移金属錯イオンの吸収スペクトル について

小 出 昭 一 郎

§1. ま え が き

遷移金属錯イオンに関する諸問題については、すでに他の所¹⁾で解説を行ったが、そこで強調した分子軌道法的な計算はどちらかといえは遠大な計画に属すべきものであって、いろいろな錯イオンの性質を統一的に論じうるような段階に達するのは、未だ大分さきのことではないかと考えられる。分子軌道法で最も簡単なのは、不飽和な芳香族炭化水素 (特に alternant hydrocarbon) に適用されている半経験的な LCAO 近似であろう。²⁾ この近似では共有結合に重要な役を演ずるのは、いわゆる“共鳴積分”と呼ばれるものであるが、錯イオンのようなものでは簡単にこれを評価することが困難で、AO の取り方に左右されることが著るしい。Mulliken の用いた近似を使い、共鳴積分を AO 間の重なり積分に比例するとして扱うと、Slater 型の AO を採用したところでは、例えば配位子としてはハロゲンの中では F^- が一番結合が弱く、 Cl^- , Br^- , I^- の順に強くなるというような結果が出てしまう。これは実験とは全く逆である。このような事態を避けようとするれば、近似をさらに進めて、パラメータをもっと入れ、SCF 的に計算を行わなければならないであろう。相当の覚悟がなくてはとりかかれない大計画といわざるをえない。

結晶場もしくは配位子場という形で自由イオンとの差を取り入れるイオン模型^{3) 4)}が相当の成功をおさめていることは、特殊の錯塩を除き、この模型がかなり真に近いものであることを示しているといつてよかろう。定量的な議論も相当進み、吸収帯とエネルギー準位との対応づけもかなり満足に行われている。^{5) 6)} この近似で一番困難な問題は、結晶場の強さを表わすパラメータ Dq の評価であろう。^{7) 8)} しかしこれはむしろ分子軌道を用いた orthodox な計算にまかすべき問題ではあるまいか。このような問題を除けば、電子軌道の配位子へのひろ

がりを特に問題としない限り, ionic complexes に対しては結晶場理論でほぼ本質はつくされており, 配位子への軌道のひろがり, パラメータの値の変化の中に取り入れてしまうという逃げ道を作っておけばよい. また配位子の一部を置換した場合のスペクトルの変化——吸収帯の分裂, 二色性等——も結晶場理論でかなりよく説明できるようである.⁹⁾

次に問題になるのは, スペクトルの強度の問題である. 錯イオンのスペクトルで普通問題にしている吸収帯はいずれも禁止遷移に対応するものであって, molar extinction 係数が 100 を越えるものは少い. 話を鉄族に限るならば, 遷移は $3d$ 殻内で行われるのであるから, $g \leftrightarrow g$ であって Laporte の規則により電気双極遷移の行列要素は消えるはずだからである. 測定された吸収帯は, 磁気双極や電気四極遷移では強度の説明が不可能なので,³⁾ 結晶場の hemihedral な成分, もしくは振動によるゆがみで, g の状態に u の状態が混ると考えなくてはならない.^{10) 11)} 鉄族の場合には特に振動の方が重要である.

振動の影響を扱った論文は数が少く, どのような型の振動が遷移にきくかという議論も群論を用いた定性的なものにとどまっており, 遷移確率の評価も Van Vleck の最初の論文¹⁰⁾の域をあまり出していない大ざっぱなものである.^{12) 13)} 吸収帯のピークの位置および強度の温度変化を扱った Holmes と McClure の論文¹⁴⁾も興味あるものであるが, 理論としては現象論の程度のものしかついていない.

そこで, 我々の計画として, 電子状態と振動との関係をもう少し基礎的に見直し, たとえ完全に non-empirical な計算はできないにしても, いくつかのパラメータの導入によって, 吸収帯の強度の関係を consistent に説明する, ということが試みられてよいのではないであろうか. 実験データが必ずしも充分でないので, 本稿ではその準備段階としての一般論と, 将来に必要とされるであろう群論の表をあげて, 今後の研究の材料にしたいと思う.

§2. 電子状態と振動との相互作用

電子状態と振動との相互作用は, Born-Oppenheimer の理論¹⁵⁾によってよく知られているのであるが, ここに簡単にその整理をしておく.¹⁶⁾

いくつかの核と電子からなる系のハミルトニアンは

$$H = T_E + V + T_N \quad (1)$$

と書ける, ただし

$$T_E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad T_N = -\sum \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \quad (2)$$

はそれぞれ電子および核の運動エネルギー, V はポテンシャルを表わす. 多くの場合電子としては価電子だけを取り扱い, 内殻電子は V の中に含ませてしまうことができよう.

このような系を扱うには, 先ず $H_0 \equiv T_E + V$ に対し

$$(H_0 - \epsilon) \phi(x, X) = 0 \quad (3)$$

を解いて, 固有値 ϵ_n と固有函数 ϕ_n を求める. ϵ_n も ϕ_n も核の座標 X をパラメータとして含むから, ϵ_n を極小にする $X = X_0$ として平衡点を定めることができ, 核の運動は $X = X_0$ の近傍の振動に限られるとみなしてよくなる. そこで $X - X_0 = \kappa u$ とおいて, u を核の座標として使用する. ただし κ は適当な(もしくは平均の)核の質量 M_0 と, 電子の質量 m とから, $\kappa = (m/M_0)^{1/4}$ によって定義されるパラメータである. これらを用いると

$$T_N = \kappa^2 H_1^{(2)}, \quad \text{ただし} \quad H_1^{(2)} = -\sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \quad (4)$$

のように表わすことができる.

$$\begin{aligned} H_0(x, \partial/\partial x, X) &= H_0(x, \partial/\partial x, X_0 + \kappa u) \\ &= H_0^{(0)} + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 H_0^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

のように展開して T_N を加えれば

$$H = H_0^{(0)} + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 (H_0^{(2)} + H_1^{(2)}) + \kappa^3 H_0^{(3)} + \dots \quad (6)$$

となる. 同様に $\phi_n(x, X)$ および “断熱ポテンシャル” $\epsilon_n(X)$ も κ で

$$\phi_n(x, X) = \sum_{i=0}^{\infty} \kappa^i \phi_n^{(i)}, \quad \epsilon_n(x) = \sum_{i=0}^{\infty} \kappa^i \epsilon_n^{(i)} \quad (7)$$

のように展開することができる.

全系に対する正しい Schrödinger 方程式

$$(H - E) \psi(x, X) = 0 \quad (8)$$

の固有値 E_n および固有函数 ψ_n を同様に

$$E_n = E_n^{(0)} + \kappa E_n^{(1)} + \kappa^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (9, a)$$

$$\psi_n(x, X) = \psi_n^{(0)} + \kappa \psi_n^{(1)} + \kappa^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (9, b)$$

とおき, (8) に代入して断熱近似の場合と比較すれば各項が逐次に定まる. まず固有値のはじめの二項は

$$E_n^{(0)} = \varepsilon_n^{(0)}, \quad E_n^{(1)} = 0$$

であり, $\kappa^2 E_n^{(2)}$ は断熱ポテンシャルの二次の項をとった harmonic 近似の振動子の方程式

$$(\kappa^2 H_1^{(2)} + \kappa^2 \varepsilon_n^{(2)}) \chi^{(0)}(u) = \kappa^2 E_n^{(2)} \chi^{(0)}(u) \quad (10)$$

の固有値になっている. 固有函数の第零近似は

$$\phi_n^{(0)} = \phi_n^{(0)}(x) \chi^{(0)}(u) \quad (11)$$

で表わされ, harmonic な振動 $\chi^{(0)}(u)$ と, $X = X_0$ に対する電子状態 $\phi_n^{(0)}$

$$(H_0^{(0)} - E_n^{(0)}) \phi_n^{(0)} = 0 \quad (12)$$

の積になる.

我々が問題とするのはつぎにくる一次の項である:

$$\phi_n^{(1)} = \chi^{(0)}(u) \phi_n^{(1)}(x, u) + \chi^{(1)}(u) \phi_n^{(0)}(x) \quad (13)$$

右辺の第二項は断熱ポテンシャルの非調和項に基くものであるから, 今は考慮外においてよい. $\phi_n^{(1)}$ は

$$(H_0^{(0)} - E_n^{(0)}) \phi_n^{(1)} = -H_0^{(1)} \phi_n^{(0)} \quad (14)$$

からきめられる. $H_0^{(1)}$ に u に関して一次であるから

$$\kappa H_0^{(1)} = \sum_l u_l V_l' \quad (15)$$

とおくことができる. κu_l としては直角座標をとるよりも, それらの適当な一次結合で与えられる標準座標 Q_j を用いた方が便利である.

$$\kappa H_0^{(1)} = \sum_j Q_j V_j \quad (16)$$

$\phi_n^{(1)}$ の方も

$$\kappa \phi_n^{(1)} = \sum_j Q_j \phi_{nj} \quad (17)$$

とおくことができ, (14) に代入すれば Q_j の独立性から

$$(H_0^{(0)} - E_n^{(0)}) \phi_{nj} = -V_j \phi_n^{(0)} \quad (18)$$

がえられる. ϕ_{nj} を ($\phi_n^{(0)}$ を求めたと同じ X_0 に対する) (12) の固有函数の系で

$$\phi_{nj} = \sum_i' c_{ni}^{(j)} \phi_i^{(0)} \quad (i \neq n) \quad (19)$$

のように展開して (18) に代入し, その両辺に左から $\phi_i^{(0)*}$ をかけて

x で積分すれば

$$c_{ni}^{(j)} = \frac{(\phi_i^{(0)} | V_j | \phi_n^{(0)})}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (20)$$

がえられる。以上をまとめれば, harmonic 近似で κ の一次までとったときの波動関数は

$$\phi_n = \chi^{(0)}(Q) \{ \phi_n^{(0)}(x) + \sum_j Q_j \sum_i c_{ni}^{(j)} \phi_i^{(0)}(x) \} \quad (21)$$

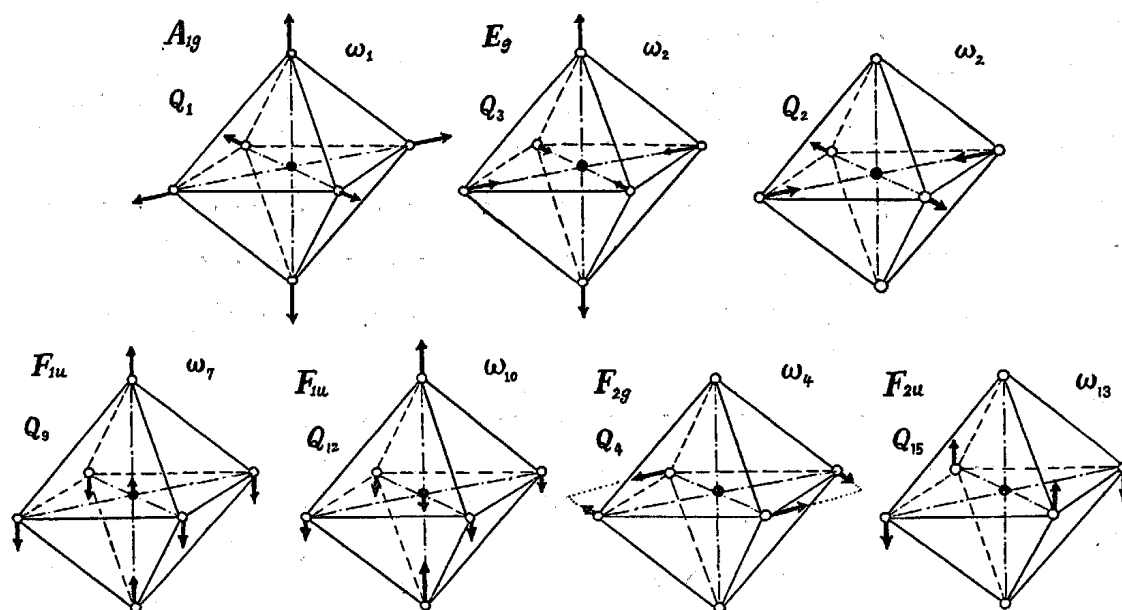
のように表わされることがわかる。

Laporte の規則が破れて電気双極遷移が起るためには, $\phi_n^{(0)}$ が gerade ならば, ungerade の V_j を通して (20) によって ungerade の $\phi_i^{(0)}$ が混ってくる必要がある。 V_j と Q_j とは同じ対称性を持つから, 適当な対称性の normal mode Q_j を探し, それに対する (20) が評価できればよいことになる。

一般論はこの位にして, 以下では MX_6 型錯イオンとその置換体に関して論じよう。

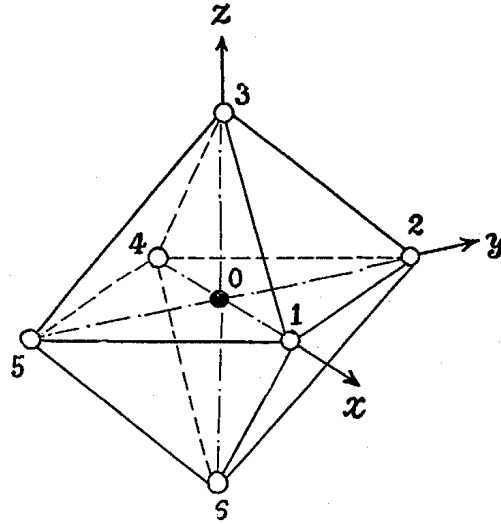
§ 3. MX_6 型錯イオンの標準振動

正八面体型をした MX_6 のような分子もしくはイオンの標準振動は [第 1 図] に示すような 6 種類がある。¹⁷⁾ 配位子に [第 2 図] のよう



[第 1 図] XM_6 の標準振動

(F 型のものは各 3 個のうち 1 個のみを示す)



[第 2 図]

な番号をつけ，中心原子と配位子との質量の比を μ とすれば，標準座標は次のようになる.¹⁸⁾ 核の座標は平衡点から測るものとする.

$$A_{1g}: Q_1 = (X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5 + Z_3 - Z_6) / \sqrt{6} \quad (22, a)$$

$$E_g: \begin{cases} Q_2 = (X_1 - X_4 - Y_2 + Y_5) / 2 \\ Q_3 = \{ \frac{1}{2}(X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5) - Z_3 + Z_6 \} / \sqrt{3} \end{cases} \quad (22, b)$$

$$F_{2g}: \begin{cases} Q_4 = (Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5) / 2 \\ Q_5 = (Z_1 - Z_4 + X_3 - X_6) / 2 \\ Q_6 = (Z_2 - Z_5 + Y_3 - Y_6) / 2 \end{cases} \quad (22, c)$$

$$F_{2u}: \begin{cases} Q_{13} = (X_2 + X_5 - X_3 - X_6) / 2 \\ Q_{14} = (Y_3 + Y_6 - Y_1 - Y_4) / 2 \\ Q_{15} = (Z_1 + Z_4 - Z_2 - Z_5) / 2 \end{cases} \quad (22, d)$$

$$\text{並進}^* (F_{1u}): \begin{cases} Q_{16} = (\mu X_0 + X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6) / \sqrt{\mu + 6} \\ Q_{17} = (\mu Y_0 + Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6) / \sqrt{\mu + 6} \\ Q_{18} = (\mu Z_0 + Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5 + Z_6) / \sqrt{\mu + 6} \end{cases} \quad (22, e)$$

$$\text{回転} (F_{1g}): \begin{cases} Q_{19} = (X_2 - X_5 - Y_1 + Y_4) / 2 \\ Q_{20} = (Z_1 - Z_4 - X_3 + X_6) / 2 \\ Q_{21} = (Y_3 - Y_6 - Z_2 + Z_5) / 2 \end{cases} \quad (22, f)$$

F_{1u} に属する (Q_7, Q_8, Q_9) (Q_{10}, Q_{11}, Q_{12}) は原子間の力がわから

* X_0, Y_0, Z_0 は中心原子の核の座標を表わす. 前節の X_0 と混同のおそれはないと思う.

なければ定められない。簡単な場合として次のような断熱ポテンシャルを仮定しよう,

$$U \equiv K^2 \epsilon_n^{(2)} = \frac{1}{2} k \{ (X_1 - X_0)^2 + (X_4 - X_0)^2 + (Y_2 - Y_0)^2 + (Y_5 - Y_0)^2 + (Z_3 - Z_0)^2 + (Z_6 - Z_0)^2 \} + \frac{1}{2} \tau \{ (X_2 - X_0)^2 + (X_5 - X_0)^2 + (X_3 - X_0)^2 + (X_6 - X_0)^2 + (Y_3 - Y_0)^2 + (Y_6 - Y_0)^2 + (Y_1 - Y_0)^2 + (Y_4 - Y_0)^2 + (Z_1 - Z_0)^2 + (Z_4 - Z_0)^2 + (Z_2 - Z_0)^2 + (Z_5 - Z_0)^2 \} \quad (23)$$

そうすると

$$F_{1u}: Q_7 = \sqrt{\frac{6\mu}{\mu+6}} X_0 \sin \theta - \left(\sqrt{\frac{\mu}{6(\mu+6)}} \sin \theta - \sqrt{\frac{1}{3}} \cos \theta \right) (X_1 + X_4) - \left(\sqrt{\frac{\mu}{6(\mu+6)}} \sin \theta + \sqrt{\frac{1}{12}} \cos \theta \right) (X_2 + X_3 + X_5 + X_6) \quad (22, g)$$

$$F_{1u}: Q_{10} = \sqrt{\frac{6\mu}{\mu+6}} X_0 \cos \theta - \left(\sqrt{\frac{\mu}{6(\mu+6)}} \cos \theta + \sqrt{\frac{1}{3}} \sin \theta \right) (X_1 + X_4) - \left(\sqrt{\frac{\mu}{6(\mu+6)}} \cos \theta - \sqrt{\frac{1}{12}} \sin \theta \right) (X_2 + X_3 + X_5 + X_6) \quad (22, h)$$

がえられる。Y, Z については適当に文字と番号をつけかえればよい ($Q_8, Q_9; Q_{11}, Q_{12}$)。ただし θ は

$$\tan 2\theta = \frac{(k-\tau)\sqrt{2(\mu+6)}/\mu}{-k+\tau+6(k+2\tau)/\mu} \quad (24)$$

で定義される。

これらの Q を用いると (23) は

$$2U = k(Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) + \tau(Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2 + Q_{13}^2 + Q_{14}^2 + Q_{15}^2) + k'(Q_7^2 + Q_8^2 + Q_9^2) + k''(Q_{10}^2 + Q_{11}^2 + Q_{12}^2) \quad (25)$$

のように書ける。(23) からは, $\tau(Q_{19}^2 + Q_{20}^2 + Q_{21}^2)$ という項も出てきてしまうのであるが, これはポテンシャル (23) の取り方が不完全で, イオン全体を剛体のように回転したときにも復元力がはたらくようになっているためであって, 物理的な意味はないから (25) には省いた。(22) から並進の mode, Q_{16}, Q_{17}, Q_{18} は現われないが, 結晶の場合にはこれの振動も起る筈である。¹³⁾ k' と k'' は

$$k' = \frac{k+\tau}{2} + \frac{k+2\tau}{\mu} + \left(\frac{k-\tau}{6} - \frac{k+2\tau}{\mu} \right) \cos 2\theta - \sqrt{\frac{2(\mu+6)}{\mu}} \frac{k-\tau}{3} \sin 2\theta \quad (26, a)$$

$$k'' = \frac{k+\tau}{2} + \frac{k+2\tau}{\mu} - \left(\frac{k-\tau}{6} - \frac{k+2\tau}{\mu} \right) \cos 2\theta + \sqrt{\frac{2(\mu+6)}{\mu}} \frac{k-\tau}{3} \sin 2\theta \quad (26, b)$$

で定義される。

k は伸縮, τ は変角に対する弾性定数であるから, [第 1 図] および (25) からわかるように A_{1g} と E_g は伸縮型, F_{2g} と F_{2u} は変角型の振動になっている。 Q_j に対する角振動数を ω_j とすれば, 配位子の質量を 1 とする単位で

$$\begin{aligned} A_{1g}: \quad \omega_1 &= \sqrt{k}/\hbar & F_{1u}: \quad \omega_7 &= \sqrt{k'}/\hbar \\ E_g: \quad \omega_2 &= \sqrt{k}/\hbar & F_{1u}: \quad \omega_{10} &= \sqrt{k''}/\hbar \\ F_{2g}: \quad \omega_4 &= \sqrt{\tau}/\hbar & F_{2u}: \quad \omega_{13} &= \sqrt{\tau}/\hbar \end{aligned} \quad (27)$$

によって与えられる。赤外吸収による WF_6 , ReF_6 , IrF_6 , MoF_6 , UF_6 等の振動数の実測値¹⁹⁾ と上式とは大体傾向が一致する。

$\mu=6$, $k \simeq 10\tau$ とすると, $k' \simeq 1.5\tau$, $k'' \simeq 1.3k$ となり, ω_7 は変角型, ω_{10} は伸縮型に近いことがわかる。

§4. MX_6 型イオンの遷移に寄与する振動

基底状態および励起状態に対し (21) に従って波動関数を

$$\psi_{0p} = \{ \phi_0(x) + \sum_j Q_j \sum_i c_{0i}^{(j)} \phi_i(x) \} \chi_{0p}(Q) \quad (28, a)$$

$$\psi_{nq} = \{ \phi_n(x) + \sum_j Q_j \sum_i c_{ni}^{(j)} \phi_i(x) \} \chi_{nq}(Q) \quad (28, b)$$

としよう。ただし肩符 (0) は省略し, 振動状態を区別する量子数 p , q を記した。振動関数 χ の添字に 0, n を記したのは, 電子状態が異れば断熱ポテンシャルも違ってくるので $p=q$ でも χ_{0p} と χ_{np} とは必ずしも同じではないからである。

電気双極子演算子を R とすれば, $0p \longleftrightarrow nq$ の遷移確率は $|(\psi_{0p}|R|\psi_{nq})|^2$ に比例する。禁止遷移では $(\phi_0|R|\phi_n)=0$ なのであるから

$$(\psi_{0p}|R|\psi_{nq}) = \sum_j \sum_i \int (c_{0i}^{(j)} \phi_i^* R \phi_n + c_{ni}^{(j)} \phi_0^* R \phi_i) dx \int \chi_{0p}^* Q_j \chi_{nq} dQ \quad (29)$$

となる。これが零とならないためには ϕ_i が ungerade でなくてはならない。もっと詳しくいうならば, $c_{0i}^{(j)} \times (\phi_i|R|\phi_n)$ もしくは $c_{ni}^{(j)} \times (\phi_0|R|\phi_i)$ が零でないための条件として, これらが O_h 群の A_{1g}

表現を含むようになっていなければならないことが必要である。 Q_j と V_j とは同じ表現に属するから、この条件から (29) に寄与する Q_j を選び出すことができる。それには各場合に依じて [第 7 表] を使用すればよい。

いずれにしても Q_j は ungerade でなくてはならないから、 O_h の振動のうちでは 2 つの F_{1u} と、 F_{2u} だけを考えれば充分である。

簡単のため、配位子を点電荷で近似しうるものと仮定しよう。 F_{1u} の振動では中心の原子も動くのであるが、座標の原点を中心原子の核に固定して選ぶ方が扱いやすいから、¹⁰⁾¹³⁾ 配位子だけが動くものとする。 [第 2 図] で番号 3 をつけた平衡点 $(0, 0, R)$ から $(X_3, Y_3, R+Z_3)$ に微小変位した点電荷 e_{eff} による原点附近の (単位正電荷に対する) ポテンシャルを $V(3)$ とすれば

$$\begin{aligned} \frac{V(3)}{e_{\text{eff}}} = & \frac{1}{R} + \frac{z}{R^2} + \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{2R^3} + \dots \\ & + \left(\frac{x}{R^3} + \frac{xz}{R^4} + \dots \right) X_3 + \left(\frac{y}{R^3} + \frac{yz}{R^4} + \dots \right) Y_3 - \\ & - \left(\frac{1}{R^2} + \frac{2z}{R^3} + \frac{3(2z^2 - x^2 - y^2)}{2R^4} + \dots \right) Z_3 + \dots \quad (30) \end{aligned}$$

同様の式を他の 5 つの配位子について作って加え、ユニタリー変換* (22) を逆に用いて X_i, Y_i, Z_i を Q_j に書き直せばよい。上式の第 2~3 行から $\sum V_j Q_j$ がえられる。 gerade の Q についての V_j は Van Vleck の論文¹⁸⁾ に記してあるが、われわれに必要なのはそこに省略してあるものの方である。いま (22, g) (22, h) を

$$\left. \begin{aligned} Q_7 &= \alpha\sqrt{\mu}X_0 + \beta(X_1+X_4) + \gamma(X_2+X_3+X_5+X_6) \\ Q_{10} &= \alpha'\sqrt{\mu}X_0 + \beta'(X_1+X_4) + \gamma'(X_2+X_3+X_5+X_6) \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

と略記すれば、これと (22, d) (22, e) とから、ungerade の Q だけが存在するときについて

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= X_4 = \beta Q_7 + \beta' Q_{10} + \frac{1}{\sqrt{\mu+6}} Q_{16} \\ X_2 &= X_5 = \gamma Q_7 + \gamma' Q_{10} + \frac{1}{2} Q_{13} + \frac{1}{\sqrt{\mu+6}} Q_{16} \\ X_3 &= X_6 = \gamma Q_7 + \gamma' Q_{10} - \frac{1}{2} Q_{13} + \frac{1}{\sqrt{\mu+6}} Q_{16} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

* $(Q_1, Q_2, \dots, Q_{21})$ と $(\sqrt{\mu}X_0, \sqrt{\mu}Y_0, \sqrt{\mu}Z_0, X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_6, Y_6, Z_6)$ の間の変換がユニタリー変換である。

がえられる. これを用いれば R^{-3} までの範囲では F_{2u} はきかず,

$$\begin{aligned} \frac{-1}{ee_{\text{eff}}} \sum_j V_j Q_j = & \sum \frac{2x}{R^3} \left\{ (2\gamma - \beta) Q_7 + (2\gamma' - \beta') Q_{10} + \sqrt{\frac{1}{\mu+6}} Q_{16} \right\} \\ & + \sum \frac{2y}{R^3} \left\{ (2\gamma - \beta) Q_8 + (2\gamma' - \beta') Q_{11} + \sqrt{\frac{1}{\mu+6}} Q_{17} \right\} \\ & + \sum \frac{2z}{R^3} \left\{ (2\gamma - \beta) Q_9 + (2\gamma' - \beta') Q_{12} + \sqrt{\frac{1}{\mu+6}} Q_{18} \right\} \end{aligned} \quad (33)$$

となることがわかる. 並進運動を表わす Q_{16}, Q_{17}, Q_{18} が入ってきたのは, $X_0=Y_0=Z_0=0$ としたからである. 右辺の和は電子(電荷 $-e$)についての和を意味する.

このようにして V_j が求まったから, これを用いて (20) を計算し, (29) によって遷移の行列要素を求めることができれば, 遷移確率が算出されるわけである.

§5. $MX_{6-n}Y_n$ 型イオンの振動

MX_6 の配位子 X を他の基 Y で置換した場合には, それに伴って対称性が低下するのでスペクトルにも変化を生ずる. その実例については, 例えば文献 (19) を参照して頂きたい. 定性的な事柄は群論的に説明することができる.^{20) 21)} ここでは一つ一つの場合についての記述はやめて, そのような考察に必要な表だけをあげておくにとどめる.²²⁾ 置換によってできた錯イオンの対称性は, 配位子の内部構造を問題とせず, 中心原子とその配位子とを結ぶ軸に関して軸対称なものと考える限り, [第 5 表] に示すようになる. このとき現われる対称性のおのおのについて, その群の既約表現とその単純指標を [第 1 表] ~ [第 4 表] にあげておく. 積表現はやや面倒な二つの場合だけを [第 7 表] [第 8 表] にあげておく. その他の場合は, 単純指標の表から直ちに求められる.

定量的に前節のような計算を行うには, 先ず標準座標を求めなければならない. 例えば [第 2 図] の 3 の位置の配位子を, 質量 μ_1 (置換する前の配位子の質量を 1 として), の配位子でおきかえ, それに伴って弾性定数も k_1, τ_1 に変ったとする. 平衡点(前とは異ってよい)からの変位を X_3', Y_3', Z_3' とすると,

$$\sqrt{\mu_1} X_3' = X_3 \quad \sqrt{\mu_1} Y_3' = Y_3, \quad \sqrt{\mu_1} Z_3' = Z_3 \quad (34)$$

[第 1 表] O_h 群の単純指標
紙面節約のため O 群の指標を示す。 $O_h = O \times I$ であるから, I に対する偶奇で g, u の区別が生ずる.

O	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C'_2$	$8C_3$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	2	0	-1
F_1	3	1	-1	-1	0
F_2	3	-1	-1	1	0

[第 2 表] D_{4h}, C_{4v} 群の単純指標
 $D_{4h} = D_4 \times I$ を用いれば, D_{4h} の指標は直ちに求まる.

D_4	E	$2C_4$	$C_2 = C_4^2$	$2U$	$2U'$
C_{4v}	E	$2C_4$	$C_2 = C_4^2$	$2\sigma_v = IU$	$2\sigma_d = IU'$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

[第 3 表] C_{3v} 群の単純指標

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v = IU$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

[第 4 表] C_{2v} 群の単純指標

C_{2v}	E	$C_2(\zeta)$	$IC_2(\eta) = \sigma_v$	$IC_2(\xi) = \sigma_v'$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

[第 5 表] 置換に伴う対称性の低下による既約表現の分解

錯基の型	MX_6	MX_5Y	$cis-MX_4Y_2$	$trans-MX_4Y_2$	$cis-MX_3Y_3$	$trans-MX_3Y_3$
置換の位置*	—	3	1, 3	3, 6	1, 2, 3	1, 3, 4
対 称 性	O_h	C_{4v}	C_{2v}	D_{4h}	C_{2v}	C_{3v}
既約表現	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
	A_{1u}	A_2	A_2	A_{1u}	A_2	A_2
	A_{2g}	B_1	B_1	B_{1g}	A_1	A_2
	A_{2u}	B_2	B_2	B_{1u}	A_2	A_1
	E_g	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1$	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_1 + A_1$	E
	E_u	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_{1u} + B_{1u}$	$A_2 + A_2$	E
	F_{1g}	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_2 + E$
	F_{1u}	$A_1 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_{2u} + E_u$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_1 + E$
	F_{2g}	$B_2 + E$	$A_1 + A_2 + B_2$	$B_{2g} + E_g$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_1 + E$
	F_{2u}	$B_1 + E$	$A_1 + A_2 + B_1$	$B_{2u} + E_u$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_2 + E$

* [第 1 図] を参照.

[第 6 表] 双極子モメント成分の表現

	O_h	D_{4h}	C_{4v}	C_{3v}	C_{2v}
R_ξ	F_{1u}	E_u	E	E	B_1
R_η	F_{1u}	E_u	E	E	B_2
R_ζ	F_{1u}	A_{2u}	A_1	A_1	A_1

[第 7 表] O_h の直積

A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u	F_{1g}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}	
A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u	F_{1g}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}	A_{1g}
	A_{1g}	A_{2u}	A_{2g}	E_u	E_g	F_{1u}	F_{1g}	F_{2u}	F_{2g}	A_{1u}
		A_{1g}	A_{1u}	E_g	E_u	F_{2g}	F_{2u}	F_{1g}	F_{1u}	A_{2g}
			A_{1g}	E_u	E_g	F_{2u}	F_{2g}	F_{1u}	F_{1g}	A_{2u}
			A_{1g}, A_{2g}	A_{1u}, A_{2u}	F_{1g}, F_{2g}	F_{1u}, F_{2u}	F_{1g}, F_{2g}	F_{1u}, F_{2u}		E_g
			E_g	E_u						
			A_{1g}, A_{2g}	F_{1u}, F_{2u}	F_{1g}, F_{2g}	F_{1u}, F_{2u}	F_{1g}, F_{2g}			E_u
			E_g							
				A_{1g}, E_g	A_{1u}, E_u	A_{2g}, E_g	A_{2u}, E_u			F_{1g}
				F_{1g}, F_{2g}	F_{1u}, F_{2u}	F_{1g}, F_{2g}	F_{1u}, F_{2u}			
				A_{1g}, E_g	A_{2u}, E_g	A_{2g}, E_g				F_{1u}
				F_{1g}, F_{2g}	F_{1u}, F_{2u}	F_{1g}, F_{2g}				
				A_{1g}, E_g	A_{1u}, E_u					F_{2g}
				F_{1g}, F_{2g}	F_{1u}, F_{2u}					
					A_{1g}, E_g					F_{2u}
					F_{1g}, F_{2g}					

[第 8 表] D_{4h} の直積

A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	E_g	E_u	
A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	E_g	E_u	A_{1g}
	A_{1g}	A_{2u}	A_{2g}	B_{1u}	B_{1g}	B_{2u}	B_{2g}	E_u	E_g	A_{1u}
		A_{1g}	A_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	E_g	E_u	A_{2g}
			A_{1g}	B_{2u}	B_{2g}	B_{1u}	B_{1g}	E_u	E_g	A_{2u}
				A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u	B_{1g}
					A_{1g}	A_{2u}	A_{2g}	E_u	E_g	B_{1u}
						A_{1g}	A_{1u}	E_g	E_u	B_{2g}
							A_{1g}	E_u	E_g	B_{2u}
								A_{1g}, A_{2g}	A_{1u}, A_{2u}	E_g
								B_{1g}, B_{2g}	B_{1u}, B_{2u}	
									A_{1g}, A_{2g}	E_u
									B_{1g}, B_{2g}	

[第 9 表] $MY_{6-n}Y_n$ の標準振動の型

MX_6	MX_5Y	$cis-MX_4Y_2$	$trans-MX_4Y_2$	$cis-MX_3Y_3$	$trans-MX_3Y_3$
O_h	C_{4v}	C_{2v}	D_{4h}	C_{3v}	C_{2v}
A_{1g} 1	A_1 4	A_1 6	A_{1g} 2	A_1 4	A_1 6
E_g 1	B_1 2	A_2 2	A_{2u} 2	A_2 1	A_2 1
F_{1u} 1	B_2 1	B_1 4	B_{1g} 1	E 5	B_1 4
F_{2g} 1	E 4	B_2 3	B_{2g} 1		B_2 4
F_{2u} 1			B_{2u} 1		
			E_g 1		
			E_u 3		

ν 平面と ν' 平面のとり方を変えると、表現が違ってくる場合がある。

とおけば、ユニタリー変換の基底は前と同じにとることができ、核の運動エネルギーの表式も前と変らない。断熱ポテンシャルだけが次のように変化する。

$$\Delta U = \tau_1 \left(\sqrt{\frac{1}{\mu_1}} X_3 - X_0 \right)^2 + \tau_1 \left(\sqrt{\frac{1}{\mu_1}} Y_3 - Y_0 \right)^2 + k_1 \left(\sqrt{\frac{1}{\mu_1}} Z_3 - Z_0 \right)^2 - \tau (X_3 - X_0)^2 - \tau (Y_3 - Y_0)^2 - k (Z_3 - Z_0)^2 \quad (35)$$

これを (22) の変換で Q_j の二次式に書き直せば、 Q_j^2 の形の項だけでなく交さ項 $Q_j Q_k$ が出現する。これを“対角化”すればよいわけであるが、 ΔU が小さければ、摂動論的に取り扱ってよいであろう。(25), (27) にみるように“縮重”があるから、同じ ω を持つ Q の間に交さ項 (即ち非対角要素) があるときは注意しなければならない。上の例では、 Q_5 と Q_{13} , Q_6 と Q_{14} , Q_1 と Q_8 がそうになっている。このような場合には、これらが同程度に混り合ったものが、新しい標準座標になる。これは [第 9 表] で、対称性の低下によって、 O_h では異なる表現に属していた mode から、分解によって同じ表現の mode が出てくるので、それらが互いに混り合うのである。

さて、そのようにして新しい標準座標

$$Q_j' = \sum a_{jk} Q_k \quad (a_{jk} \text{ はユニタリー行列}) \quad (36)$$

が定められれば

$$\sum_j V_j Q_j' = \sum_j \sum_l \frac{\partial V}{\partial X_l} \frac{\partial X_l}{\partial Q_j'} Q_j' \quad (37)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial Q_j'} = \sum_k \frac{\partial X_i}{\partial Q_k} \frac{\partial Q_k}{\partial Q_j'} = \sum_k \frac{\partial X_i}{\partial Q_k} a_{jk} \quad (38)$$

であるから、(22) から $\partial X_i / \partial Q_k$ を求め、適当なモデルで $\partial V / \partial X_i$ が評価できれば、 V_j が計算できる。

V 自身も置換によって変るから、その ΔV と、 $\sum V_j Q_j'$ の和を ϕ_n に対する摂動と考えればよい。trans-MX₄Y₂ の場合を除けば、 ΔV は中心対称性をもたないから、その hemihedral な部分を通して、parity の異なる状態が混りうる。それと、ungerade な振動を通して混ったものの両方が、強度に寄与する。一般に、中心対称性をもたないような置換をした場合には、吸収の強度が著るしく増すことが知られている。³⁾ それは主として、static な寄与 (即ち ΔV による) によるものであろうが、振動による dynamical な原因の寄与もかなり置換前より増すのではないだろうか。しかしこの比較は、 Q_j もしくは Q_j' を振動函数ではさむ積分の評価 (電子状態が異っても振動が同じならば簡単である) に不確かさが残るので、あまり正確なことは期待できないであろう。

§6. む す び

以上、極めて形式的な議論に終始し、具体例についての定量的な計算は後の機会にゆずることになったので、物性論の論文としては甚だ説得力の乏しいものになってしまったが、時間と頁数が許さないのも、ひとまずここで筆をおくことにする。具体的な物質について計算を行うと具合の悪い点も出てくると思うし、定性的なことでも未だ吟味の足りない点が多い。それらについては、今後改良して行くつもりである。

筆者が錯イオンの勉強を始めてから日が浅いのであるが、田辺行人、菅野暁、上村洸の三氏とのグループによる議論に負うところが甚だ大きい。ここに記して感謝の意を表したい。

文 献

- 1) 上村, 小出, 菅野, 田辺: 日本物理学会誌 12 巻 10 号, 11 号 (1957).
- 2) 例えば C. A. Coulson: *Valence* (Oxford Univ. Press, 1954).
- 3) W. Moffitt and C. J. Ballhausen: Ann. Rev. Phys. Chem. 7 (1957) 107.

- 4) C. K. Jørgensen: *Energy Levels of Complexes and Gaseous Ions* (Jul. Gjellerups Forlag, København, 1957).
- 5) Y. Tanabe and S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan, 9 (1954) 753, 766.
- 6) L. E. Orgel: J. Chem. Phys. 23 (1955) 1004, 1819.
- 7) W. H. Kleiner: J. Chem. Phys. 20 (1952) 1784.
- 8) Y. Tanabe and S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan 11 (1956) 864.
- 9) H. Yamatera: 日本化学会講演 1955 年 10 月.
- 10) J. H. Van Vleck: J. Phys. Chem. 41 (1937) 67.
- 11) L. J. E. Broer, C. J. Gorter and J. Hoogschagen: Physica 11 (1945) 231.
- 12) C. J. Ballhausen: Acta Chem. Scand. 9 (1955) 821.
- 13) R. A. Satten: J. Chem. Phys. 27 (1957) 286.
- 14) O. G. Holmes and D. S. McClure: J. Chem. Phys. 26 (1957) 1686.
- 15) M. Born und R. Oppenheimer: Ann. der Physik 84 (1927) 457.
- 16) M. Born and K. Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford, 1954) §14 による.
- 17) G. Herzberg: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (D. Van Nostrand Co., New York, 1945) p. 122.
- 18) J. H. Van Vleck: J. Chem. Phys. 7 (1939) 72.
- 19) 日本化学会編: 実験化学講座 11 錯塩化学 (丸善, 1957) p. 203.
- 20) H. Yamatera: to be published in Naturwissenschaften, and in Bull. Chem. Soc. Japan.
- 21) 田辺, 小出, 上村, 菅野: 日本物理学会講演 1957 年 10 月 (東京).
- 22) 犬井, 柳川: 群表現と原子及び分子 (裳華房) および文献 (17).

論 集 8 卷 1 号 正 誤 表

頁	行	誤	正
—34—	(27) 式	$F_{2g}: \omega_4 = \sqrt{\tau}/\hbar$	$F_{2g}: \omega_4 = \sqrt{2\tau}/\hbar$
—37—	第 3 表	C_{v3}	C_{3v}
—37—	第 5 表	$cis-MX_3Y_3$ と $trans-MX_3Y_3$ 1, 2, 3 と 1, 3, 4	} 位置をかえる
—39—	第 9 表	$MY_{6-n}Y_n$	
	同左欄	$F_{1u} 1$	$F_{1u} 2$

On the Absorption Spectra of Octahedral Complexes of the Transition Metals

By

Shoichiro Koide

The effects of vibration-electronic interaction in the octahedral complexes are discussed from the point of view of the crystalline field theory. Based on a simple model for the potential energy of the nuclei, all normal modes of an octahedral MX_6 complex are determined explicitly.

A general formula is derived for the probability of the electronic transition between the states of the same parity brought about by the vibration-electronic interaction. An approximate treatment is proposed for the calculation of the influence exerted upon the spectral intensity by the partial substitution of the ligands.

Group theoretical tables useful for the study of these problems are compiled for reference.